

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C01B 21/14	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/57886  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Dezember 1998 (23.12.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03714 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. Juni 1998 (18.06.98) (30) Prioritätsdaten: 197 25 851.4 18. Juni 1997 (18.06.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WATZENBERGER, Otto [DE/DE]; Sedanstrasse 17, D-68199 Mannheim (DE). SCHELLING, Heiner [DE/DE]; Weisenheimer Strasse 1, D-67281 Kirchheim (DE). PFAB, Peter [DE/DE]; Wein- bietstrasse 25, D-67117 Limburgerhof (DE). STRÖFER, Eckhard [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9, D-68163 Mannheim (DE). (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, D-81679 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HIGHLY PURE AQUEOUS HYDROXYLAMINE SOLUTIONS

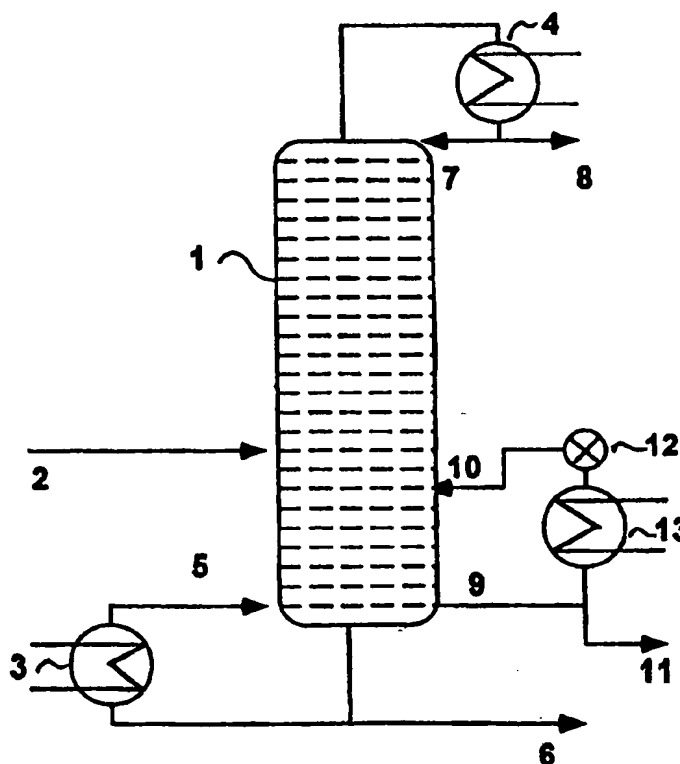
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HOCHREINER, WÄSSRIGER HYDROXYLAMINLÖSUNGEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for the produc-  
tion of highly pure aqueous solution from free hydrox-  
ylamine, wherein the diluted aqueous hydroxylamine so-  
lution is concentrated in a column, the vapor containing  
hydroxylamine is removed from the bottom of the column  
via a side-stream and highly pure hydroxylamine is ob-  
tained through condensation of the vapors. The inventive  
method is simple and mild, can be used in large-scale  
production and yields "electronic grade" hydroxylamine.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren  
zur Herstellung einer hochreinen wässrigen Lösung von  
freiem Hydroxylamin, wobei man die verdünnte, wässrige  
Hydroxylaminlösung in einer Kolonne aufkonzentriert, in-  
dem hydroxylaminhaltige Brüden über einen Seitenabzug  
im Sumpf der Kolonne abgezogen und hochreines Hy-  
droxylamin durch Kondensation aus den Brüden gewon-  
nen wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ist einfach  
und schonend und in großem Maßstab durchführbar und  
liefert "electronic grade" Hydroxylamin.



### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbajdschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Verfahren zur Herstellung hochreiner, wässriger Hydroxylaminlösungen

### 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreinen, wässrigen Lösungen von freiem Hydroxylamin.

- 10 Hochreine, konzentrierte, wässrige Hydroxylaminlösungen werden unter anderem in der Elektronikindustrie, z. B. in Verbindung mit anderen Stoffen zum Vorreinigen der Platinen, verwendet. Für die Anwendung in der Elektronikindustrie werden üblicherweise Konzentrationen der Verunreinigungen, insbesondere Metallionen, weit
- 15 unter 1 ppm, sogenannte "Electronic grade"-Waren, gefordert. Die zur Zeit im Handel erhältlichen, wässrigen Hydroxylaminlösungen enthalten jedoch aus der Herstellung Verunreinigungen im ppm-Bereich, wie zum Beispiel Natriumsulfat oder andere Metallverbindungen.

20

- Hydroxylamin wird großtechnisch als Hydroxylammoniumsalz, üblicherweise als Hydroxylammoniumsulfat, hergestellt. Häufig ist aber die Anwendung einer salzfreien, wässrigen Lösung von freiem Hydroxylamin hoher Konzentration erforderlich. Um den oben ge-
- 25 nannten Problemen und insbesondere der Zersetzlichkeit des Hydroxylamins vorzubeugen, hat die Fachwelt bei der Gewinnung salzfreier Hydroxylamin-Lösungen die Anwendung klassischer Methoden der Großchemie zur Anreicherung destillierbarer Substanzen, beispielsweise die Destillation, vermieden. Die Destillation von Hydroxylamin, selbst im Labormaßstab, wird sogar als besonders gefährliche Operation bezeichnet, siehe Roth-Weller: Gefährliche Chemische Reaktionen, Stoffinformationen Hydroxylamin, S. 3, 1984, 2, Ecomed-Verlag. Die Destillation von Hydroxylamin in technischem Maßstab wurde deshalb auch nie in technischen Veröffentlichungen in Betracht gezogen. Stattdessen ist man auf Spezialmethoden ausgewichen, die jedoch alle mit gravierenden Nach-
- 30 teilen behaftet sind.
- 35

- So wurde versucht, freies Hydroxylamin von wässrigen Salzlösungen
- 40 mit Hilfe von Ionenaustauschern abzutrennen, siehe beispielsweise US-A 4,147,623, EP-A 1787, EP-A 237 052 und Z. Anorg. Ch. 288, 28 - 35 (1956). Ein derartiges Verfahren führt jedoch nur zu verdünnten Lösungen bei niedrigen Raum-Zeit-Ausbeuten. Außerdem reagiert Hydroxylamin mit vielen Ionenaustauschern oder wird von
- 45 diesen zersetzt.

## 2

Eine weitere Methode besteht in der Elektrodialyse einer wässrigen Hydroxylammoniumsalzlösung in Elektrolysezellen mit semipermeablen Membranen, wie es beispielsweise in der DE-A 33 47 259, der JP-A 123 771 und der JP-A 123 772 beschrieben ist. Ein derartiges Verfahren ist jedoch technisch und wirtschaftlich aufwendig und hat bislang keinen Eingang in die Technik gefunden.

Aus der DE-A 35 28 463 ist bekannt, freies Hydroxylamin aus Hydroxylammoniumsulfat durch Behandlung mit Calcium-, Strontium- oder Bariumoxid und Abtrennung der unlöslichen Erdalkalimetallsulfate herzustellen. Bei dieser Methode bereitet die Abtrennung der feinteilig anfallenden Sulfate große Schwierigkeiten. Hinzu kommt, dass nur verdünnte Lösungen erhalten werden und dass freies Hydroxylamin bei Verwendung von Calciumoxid oder Calciumhydroxid aufgrund der relativ guten Löslichkeit des Calciumsulfats noch unerwünscht hohe Ionenmengen enthält. Bei Verwendung von Strontium- und Bariumverbindungen stehen einem technischen Produktionsverfahren zudem der relativ hohe Preis und vor allem die Toxizität entgegen.

Die DE-A 12 47 282 beschreibt ein Verfahren, bei dem man alkoholische Lösungen von freiem Hydroxylamin durch Umsetzen von Hydroxylammoniumsulfat mit Ammoniak in Alkohol als Lösungsmittel und Abtrennen des Ammoniumsulfats erhält. Ein ähnliches Verfahren beschreibt die EP-A 108 294. Für eine Reihe von Anwendungen sind alkoholische Lösungen aber ungeeignet und unerwünscht. So müssen bei der Handhabung derartiger Lösungen besondere Vorkehrungen wegen ihrer Brennbarkeit getroffen werden. Weiter muß der eingesetzte Alkohol in aller Regel aufwendig zurückgewonnen werden, da sich eine Einleitung von größeren Mengen an Alkohol in Kläranlagen oder in Vorfluter verbietet.

Schließlich beschreibt die DE-A 36 01 803 ein Verfahren zur Gewinnung von wässrigen Lösungen von freiem Hydroxylamin, bei dem man Hydroxylammoniumsulfat mit Ammoniak in niederen Alkoholen umsetzt, das ausgefallene Ammoniumsulfat abtrennt, die alkoholische Lösung von freiem Hydroxylamin mit Wasser versetzt und aus der so erhaltenen Lösung den Alkohol abdestilliert. Auch für dieses Verfahren gelten die oben genannten Nachteile beim Arbeiten mit Alkohol. Außerdem ist aufgrund der Zersetzlichkeit des Hydroxylamins in Verbindung mit der Brennbarkeit der Alkohole besondere Vorsicht in der abschließenden Destillationsstufe erforderlich.

## 3

Allen Verfahren des Standes der Technik ist gemeinsam, dass sie für die Durchführung in technischem Maßstab nicht geeignet sind bzw. einen unwirtschaftlich hohen zusätzlichen Sicherheitsaufwand erfordern.

5

Für die Zersetzung von Hydroxylamin wird eine Temperatur oberhalb von 65 °C als kritisch angesehen. Bei einer Differentialthermoanalyse wurde die Onset-Temperatur einer 50 gew.-%igen wässrigen Hydroxylaminlösung (im Glastiegel) zu 70 °C ermittelt. Die freigesetzte Wärmemenge von ca. 2,2 kJ/g 50 gew.-%iger Lösung bestätigt das hohe thermische Potential des Stoffes. Die Differentialthermoanalyse ist eine mikrothermoanalytische Methode, die als Screening zur Abschätzung der thermischen Stabilität und des thermischen Potentials herangezogen wird. Die Onset-Temperatur ist die niedrigste Umgebungstemperatur, bei der in der Probe bei einer Aufheizrate von 1 K/min, beginnend bei 30 °C, eine merkliche exotherme Reaktion abläuft. Aus Sicherheitsgründen soll die Verarbeitungstemperatur deutlich unterhalb der Onset-Temperatur liegen.

20

Die US-A 4,956,168 beschreibt im Rahmen der Herstellung von Hydroxylaminnitrat, dass eine Aufschlammung von Hydroxylaminsulfat in Alkohol bei einer Temperatur, die 65 °C nicht überschreitet, hergestellt wird. Diese Aufschlammung wird dann mit Ammoniak bei einer Temperatur  $\leq$  65 °C behandelt, um eine alkoholische Hydroxylaminlösung herzustellen.

Die US-A 5,472,679 wiederum beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer alkoholfreien, wässrigen Hydroxylaminlösung durch Umsetzung einer Hydroxylaminsulfatlösung mit einer geeigneten Base bei einer Temperatur bis etwa 60 °C. Das erhaltene Gemisch wird dann einer Destillation unter verringertem Druck bei einer Temperatur von weniger als 65 °C unterworfen. Man erhält einen festen Rückstand (das bei der Freisetzung des Hydroxylamins gebildete Salz) und als Destillat eine wässrige Hydroxylaminlösung, die 16 bis 23 Gew.-% Hydroxylamin enthält. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass unter Vakuum gearbeitet und die Temperatur sorgfältig kontrolliert werden muss.

Außerdem bedingt das Verfahren ein Arbeiten mit Feststoffen. Bei einem kontinuierlichen Verfahren müsste der Feststoff entsprechend kontinuierlich ausgeschleust werden. Dies kann verfahrenstechnisch große Probleme bereiten, wenn es sich, wie z. B. bei  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , um einen zum Verbacken neigenden Feststoff handelt.

45

Ferner läuft die "Destillation" bis zur Trockene, korrekter als Eindampfen zu bezeichnen, derart ab, dass zunächst der Leichtsieder Wasser abdampft. Der Schwersieder Hydroxylamin reichert sich an. Es ist bekannt, dass die Zersetzungsneigung des Hydroxylamins mit der Konzentration an Hydroxylamin steigt. Damit steigen die Verluste an Hydroxylamin während des Prozesses. Es erhöht sich das Risiko, dass es aufgrund der hohen Konzentration an Hydroxylamin zu einer explosionsartig verlaufenden Zersetzung kommt. Es ist bekannt, dass reines Hydroxylamin bzw. Hydroxylamin > 70 Gew.-% sich explosiv zersetzt. Für den genannten Prozess sind somit entsprechende Sicherheitsanforderungen zu erfüllen.

Schließlich enthält der verbleibende Feststoff noch Restanteile an Hydroxylamin (an der Oberfläche adsorbiertes Hydroxylamin, Hydroxylamin in Feststoffzwischenräumen). Der Feststoff muss daher in einem gesonderten Entsorgungsverfahren dekontaminiert werden.

In der DE 1954775.8 wird ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Lösungen von freiem Hydroxylamin beschrieben, wobei man die durch Behandlung eines Hydroxylammoniumsalzes mit einer Base erhaltene Lösung durch Behandeln mit Wasser oder Wasserdampf bei einer Temperatur von > 80 °C in eine wässrige Hydroxylaminfraktion und eine Salzfraktion auftrennt. Eine gegebenenfalls gewünschte Aufkonzentrierung der erhaltenen wässrigen Hydroxylaminlösung erfolgt destillativ, durch Abdampfen von Wasser in einer Kolonne. Dabei können sich neben dem Hydroxylamin auch die schwerflüchtigen Verunreinigungen im Sumpf aufkonzentrieren. Dieses bei Sumpfprodukten generelle Problem wird in der technischen Praxis zum Beispiel durch eine weitere Destillation gelöst. Dies ist im Falle des Hydroxylamins aber problematisch, da bei einer weiteren Destillation der z. B. 50%igen Lösung eine Konzentrierung des Hydroxylamins auf über 50 Gew.-% unvermeidbar ist. Dabei steigt aber auch die Zersetzungsneigung des Hydroxylamins stark an. Die Destillation muss daher bei niedrigen Temperaturen und Drucken mit entsprechendem Aufwand und Zeitbedarf durchgeführt werden und kann üblicherweise auch nur im kleinen Maßstab erfolgen. Dementsprechend sind salzfreie, wässrige Hydroxylaminlösungen in "Electronic grade"-Reinheit nur aufwendig herstellbar und deshalb relativ teuer und ihre Anwendung ist wirtschaftlich auf wenige Einsatzbereiche eingeschränkt.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von hochreinem Hydroxylamin mit < 1 ppm Metallionen zur Verfügung zu stellen.

Es wurde nun gefunden, dass, ausgehend von verdünnter, salzarter Hydroxylaminlösung, durch Abziehen der hydroxylaminhaltigen Brüden über einen Seitenabzug im Sumpf der Kolonne konzentrierte, hochreine Hydroxylaminlösung mit  $< 1$  ppm Metallionen erhältlich ist und die Aufgabe dadurch gelöst wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Lösung von hochreinem, freiem Hydroxylamin durch Aufkonzentrieren und Reinigen einer wässrigen Hydroxylaminlösung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Aufkonzentrierung in einer Kolonne durchführt, hydroxylaminhaltige Brüden über einen Seitenabzug im Sumpf der Kolonne abzieht und hochreines Hydroxylamin durch Kondensation aus den Brüden gewinnt. Die so gewonnene, hochreine Hydroxylaminlösung enthält mehr als 20 %, bevorzugt mehr als 40 % und insbesondere mehr als 50 Gew.-% Hydroxylamin und  $< 1$  ppm, insbesondere  $< 0,1$  ppm Metallionen (insbesondere aus der Herstellung oder den für die Herstellung und Gewinnung verwendeten Werkstoffen).

Die für das erfindungsgemäße Verfahren als Ausgangsmaterial verwendete, wässrige Hydroxylaminlösung kann auf jede an sich bekannte Weise gewonnen werden, beispielsweise nach einem der eingangs erwähnten Verfahren. Besonders bevorzugt ist eine Gewinnung der verdünnten Hydroxylaminlösung nach dem in der DE-Patentanmeldung Nr. 1954775.8 beschriebenen Verfahren, wobei man in einer ersten Stufe a) ein Hydroxylammoniumsalz mit einer geeigneten Base in Wasser behandelt und in einer Stufe b) die erhaltene Lösung, gegebenenfalls nach Abtrennung unlöslicher Bestandteile, durch Behandlung mit Wasser oder Wasserdampf bei einer Temperatur  $> 80$  °C in eine wässrige Hydroxylaminfraktion und eine Salzfraktion auftrennt.

Die Stufe (a) des Verfahrens wird in üblicher Weise durchgeführt. Als Hydroxylammoniumsalz kommen im allgemeinen die Hydroxylammoniumsalze von Mineralsäuren, wie z. B. der Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salzsäure, üblicherweise in wässriger Lösung, zur Anwendung. Das Hydroxylammoniumsalz wird mit einer geeigneten anorganischen Base, beispielsweise Ammoniak, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Calciumhydroxid, in wässriger Lösung umgesetzt. Die Menge der Base wird so gewählt, dass das Hydroxylammoniumsalz vollständig oder zumindest teilweise in freies Hydroxylamin überführt wird. Dies kann kontinuierlich oder diskontinuierlich und bei Temperaturen im Bereich von etwa 0 °C bis 100 °C erfolgen. Man erhält eine wässrige Lösung, die freies Hydroxylamin und das Salz enthält, das aus dem Basenkation und dem im Hydroxylammoniumsalz vorhandenen Säureanion stammt.

Je nach Art und Konzentration des Hydroxylammoniumsalzes, der zur Freisetzung des Hydroxylamins verwendeten Base und der Temperatur, bei der die Umsetzung durchgeführt wird, kann ein Teil des entstandenen Salzes ausfallen. Gegebenenfalls kann man die Lösung  
5 auch abkühlen, um eine größere Menge des Salzes auszufällen. Falls derartige unlösliche Bestandteile, d. h. Salzniederschlag, vorhanden sind, werden diese zweckmäßigerweise vor der Stufe (b) in üblicher Weise abgetrennt. Je nach Verfahrensbedingungen, z. B. bei Verwendung von Ammoniak als Base, bzw. bei Verwendung  
10 von Natriumhydroxid als Base und relativ geringer Konzentration der Reaktionspartner, fällt kein Niederschlag an.

Die Trennung der aus Stufe (a) erhaltenen Lösung in Stufe (b) in eine wässrige Hydroxylaminfraktion und eine Salzfraktion erfolgt  
15 vorzugsweise durch Behandeln mit Wasser oder Wasserdampf in einer Stripkolonne. Im Allgemeinen verwendet man als Stripkolonne eine übliche Bodenkolonne, z. B. Glocken- oder Siebbodenkolonne, oder eine Kolonne mit anderen üblichen Kolonneneinbauten, z.B. Schüt- tungen oder geordneten Packungen. Sie weist vorzugsweise eine  
20 theoretische Bodenzahl im Bereich von 5 bis 70 auf. Die Zuleitung der stabilisierten Lösung, die gegebenenfalls mit weiterem Stabi- lisator versetzt werden kann, erfolgt direkt auf den Kopf der Ko- lonne (Oberteil der Packung oder oberster Boden).

25 In der Stripkolonne erfolgt die Zerlegung der Lösung derart, dass die Salzfraktion am Sumpf der Kolonne und eine wässrige Hydroxy- laminfraktion in Höhe des Zulaufbodens oder oberhalb davon, ins- besondere über Kopf abgezogen wird. Um dies zu erreichen, ist es bevorzugt, die Lösung durch Einleiten von Wasser und/oder Wasser-  
30 dampf in den Kolonnensumpf im Gegenstrom zu behandeln. Bei einer Hydroxylaminkonzentration von 5 bis 45 Gew.-% in der Feedlösung beträgt der Mengenstrom an Wasser bzw. Wasserdampf im Allgemeinen das 1- bis 8fache, insbesondere das 1- bis 5fache der Feedmenge.

35 Die Temperatur des eingeleiteten Wassers oder Wasserdampf liegt im Allgemeinen im Bereich von 80 bis 180 °C. Gegebenenfalls wird der Sumpf der Kolonne zusätzlich beheizt. Die im Kopf der Strip- kolonne herrschenden Temperaturen richten sich nach dem Druck, bei dem die Kolonne betrieben wird. Dieser Druck beträgt im All-  
40 gemeinen 5 bis 300 kPa (0,05 bis 3 bar), vorzugsweise 50 bis 300 kPa (0,5 bis 3 bar). Besonders bevorzugt ist es, die Strip- kolonne bei einem Druck im Bereich von 50 bis 150 kPa (0,5 bis 1,5 bar) zu betreiben. Die Temperaturen im Kopf der Stripkolonne liegen demgemäß im Allgemeinen im Bereich von 80 bis 130 °C, vor-  
45 zugsweise 90 bis 120 °C. Die Temperatur des eingeleiteten Wasser- dampfs kann deutlich höher liegen, zum Beispiel auch bei 150 °C. Sie sollte jedoch vorteilhafterweise nicht so hoch sein, dass zu



viel Wasser aus der Salzlösung mitverdampft und das Salz im Kolonnensumpf auszufallen beginnt.

Gegebenenfalls wird über dem Zulaufboden oder im Brüdenabzug noch  
5 ein Tröpfchenabscheider (Demister) derart installiert, dass ein Mitreißen des Salzes durch Tröpfchen verhindert wird.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die über Kopf aus der Stripkolonne abgezogene wässrige Hydroxylaminfraktion, die übli-  
10 cherweise 10 bis 200 g Hydroxylamin/Liter enthält, auf die gewünschte Endkonzentration von etwa 50 Gew.-% aufkonzentriert. Zweckmäßigerweise verwendet man dazu eine übliche Füllkörperkolonne mit den oben genannten Füllkörpern oder eine geeignete Bodenkolonne. Eine Kolonne mit einer theoretischen Bodenzahl von  
15 4 bis 30 ist bevorzugt. Vorteilhaft wird ein Fallfilmverdampfer zum Beheizen des Kolonnensumpfes verwendet, es lassen sich aber auch andere übliche Sumpfbeheizter, wie Natur- oder Zwangsumlaufverdampfer, Plattenwärmetauscher etc. einsetzen.

20 Im Allgemeinen arbeitet man in der Aufkonzentrationskolonne mit einem Druck im Bereich von 1 bis 200 kPa (0,01 bis 2 bar), vorzugsweise 5 bis 120 kPa (0,05 bis 1,2 bar) und besonders bevorzugt 30 bis 110 kPa (0,3 bis 1,1 bar).

25 Die verdünnte Hydroxylaminlösung wird dabei an geeigneter Stelle, zum Beispiel auf Höhe der Böden 1 bis 10, der Aufkonzentrationskolonne zugeführt. Gleichzeitig kann zur weiteren Stabilisierung der Hydroxylaminlösung weiterer Stabilisator am Kopf der Kolonne zugeführt werden. Das aus der Hydroxylaminlösung abdestillierte  
30 Wasser wird am Kopf der Kolonne abgezogen und enthält typischerweise weniger als 0,06 % Hydroxylamin. Der Seitenabzug, über den die hydroxylaminhaltigen Brüden zur Gewinnung der hochkonzentrierten, hochreinen Hydroxylaminlösung abgezogen werden, ist vorzugsweise unterhalb des ersten Bodens, jedoch so, dass keine  
35 Tröpfchen mitgerissen werden, angebracht. Dies wird beispielsweise durch Einbau eines Demisters bewirkt. Am Sumpf der Kolonne fällt eine stärker mit Salz verunreinigte Hydroxylaminlösung an. Ihre Reinheit hängt von den jeweiligen Mengen, die über den Seiten- und den Sumpfabzug entnommen werden, ab. Die über den Seite-  
40 nabzug zur Erzeugung hochreiner, wässriger Hydroxylaminlösung abgezogene Menge wird zusätzlich durch den Mindestbrüdenstrom in der Kolonne begrenzt, der für den hydrodynamisch stabilen Betrieb erforderlich ist. Eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, die Brüden im Sumpf der  
45 Kolonne aus dem Ablauf des Fallfilmverdampfers, der zur Beheizung des Sumpfes verwendet wird, abzuziehen.

Die über den Seitenabzug aus dem Sumpf der Kolonne abgezogene Hydroxylaminlösung wird erfindungsgemäß in einem Kondensator in die konzentrierte, hochreine, wässrige Hydroxylaminlösung mit Verunreinigungen < 1 ppm und hydroxylaminhaltigen Wasserdampf aufgetrennt. Die über Kopf des Kondensators abgehenden Brüden können zur Rückgewinnung des noch enthaltenen Hydroxylamins an geeigneter Stelle, zum Beispiel auf Höhe der Böden 1 bis 10, wieder in die Kolonne zurückgeführt werden.

- 10 Bei einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird unterhalb des Zulaufs der über den Seitenabzug abgezogenen Brüden in den Kondensator ein Verdampfer angebracht, so dass durch Verdampfen eines Teils des Wassers in der hochreinen, wässrigen Hydroxylaminlösung, deren Konzentration auf die gewünschte Endkonzentration eingestellt werden kann. Die erzeugten wasserdampfreichen Brüden können wiederum zur Rückgewinnung des noch enthaltenen Hydroxylamins an geeigneter Stelle in die Kolonne zurückgeführt werden.
- 20 In einer weiteren, ganz besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die aus dem Sumpf der Aufkonzentrationskolonne abgezogenen Brüden in eine Seitenkolonne mit Sumpfverdampfer geleitet. Dadurch kann der Hydroxylamingehalt in dem zur Aufkonzentrationskolonne zurückgeführten Brüdenstrom weiter gesenkt werden und die Kreislaufmenge an Brüden zwischen Aufkonzentrationskolonne und der "Electronic grade"-Seitenanlage wird deutlich verringert. Die Verwendung der Seitenkolonne erlaubt zudem bis zu 99 % der Hydroxylaminlösung über den Seitenabzug aus dem Sumpf als "Electronic grade"-Ware abziehen, während die restlichen, etwa 1 %, in diesem Fall stark verunreinigter Hydroxylaminlösung über den Sumpf der Aufkonzentrationskolonne abgezogen werden müssen. Diese geringe Menge kann jedoch zur Rückgewinnung des Hydroxylamins in Stufe (b) des Verfahrens zur Salzabtrennung gemäß der DE 1954775.8 zurückgeführt werden.

- 35 Um eine besonders niedrige Metallionenkonzentration im Hydroxylamin zu erzielen, können die Anlagenteile des Seitenabzugs aus metallionenfreien und hydroxylaminbeständigen Werkstoffen gefertigt sein, z. B. aus Kunststoffen, wie Polypropylen oder Polytetrafluorethylen (PTFE).

- Bei Verwendung einer Kondensator-Verdampfereinheit zur Gewinnung der hochreinen Hydroxylaminlösung können bei einem Mengenstromverhältnis des Brüdenabzugs aus dem Sumpf zu der als Kondensat aus dem Sumpf des Seitenabzugs abgezogenen Menge von 10:1 bis zu 60 % der Hydroxylaminlösung als 50 gew.-%ige "Electronic grade"-Ware abgezogen werden, ohne dass die Aufkonzentrationsko-

- lonne in ihrem Destillationsverhalten beeinflusst wird. Die restlichen 40 % werden als 50%ige Hydroxylaminlösung mit Standardgehalt an Salz erhalten. Bei Verwendung einer Seitenkolonne kann bereits ab einem Mengenstromverhältnis des Brüdenabzugs in die  
5 Seitenstromkolonne zur produzierten Menge an "Electronic grade"-Ware von unter 6:1 bis zu 99 % der aufkonzentrierten Hydroxylaminlösung über den Seitenabzug aus dem Sumpf als "Electronic grade"-Ware gewonnen werden.
- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren kann daher gleichzeitig wechselnde Mengen an Standard- und "Electronic grade"-Ware liefern, so dass eine schnelle Anpassung an die Erfordernisse des Marktes möglich ist. Es ist weiterhin erstmalig möglich, hochreine, wässrige Hydroxylaminlösung in "Electronic grade"-Qualität unter kontinuierlichen Bedingungen im großtechnischen Maßstab zu wirtschaftlich günstigen Konditionen sicher herzustellen. Der bei der Kleinproduktion unvermeidliche, ständige manuelle Umgang mit den stark sensibilisierenden Hydroxylaminlösungen wird vermieden. Auch die Handhabung höherkonzentrierter, d. h. über 50 gew.-%iger Hydroxylaminlösungen entfällt. Dies bedingt ein hohes Maß an prozessimmanenter Arbeitssicherheit.

Lösungen, die freies Hydroxylamin enthalten, können durch Zusatz eines üblichen Zersetzungsstabilisators stabilisiert werden.

25

Die Figuren 1 bis 3 veranschaulichen beispielhaft einige Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Figur 1 zeigt eine schematische Darstellung einer Aufkonzentrationsanlage zur Gewinnung von hochreinem Hydroxylamin.

30

Figur 2 zeigt eine schematische Darstellung einer Seitenabzugsanlage.

35 Figur 3 zeigt eine schematische Darstellung einer weiteren Ausführungsform einer Seitenabzugsanlage.

In Figur 1 ist eine Aufkonzentrationskolonne 1 gezeigt. Verdünnte, wässrige Hydroxylaminlösung 2 wird etwa in der Mitte der  
40 Kolonne 1 zugeführt. Am Kopf der Kolonne 1 wird Wasser abdestilliert, in einem Kondensator 4 kondensiert und entsprechend dem eingestellten Rücklaufverhältnis wird Wasser über die Leitung 8 entnommen und in die Kolonne über die Leitung 7 zurückgeführt. Im Sumpf der Kolonne wird salzhaltige Hydroxylaminlösung 6 abgezogen  
45 und zum Teil über einen Verdampfer 3 wieder in den Sumpf der Kolonne zurückgeführt. Zur Gewinnung der hochreinen Hydroxylaminlösung ist im Sumpf der Kolonne ein Seitenabzug angebracht, über

## 10

den hydroxylaminhaltige Brüden 9 entnommen und dann in einem Kondensator 13 kondensiert werden. Die hochreine Hydroxylaminlösung 11 wird unterhalb des Kondensators 13 entnommen und hydroxylaminhaltiger Wasserdampf 10 über einen Mengenregler 12 in die Kolonne 5 1 zurückgeführt.

In Figur 2 ist eine bevorzugte Seitenabzugsanlage des erfindungsgemäßen Verfahrens gezeigt. Die aus der nur angedeuteten Aufkonzentrationskolonne 1 über den Seitenabzug im Sumpf entnommenen 10 Brüden 9 werden unterhalb eines Kondensators 13 und oberhalb eines Verdampfers 14 in die Seitenanlage eingebracht. Durch teilweises Verdampfen der in dem Kondensator 13 kondensierten Hydroxylaminlösung in dem Verdampfer 14 kann die Konzentration der hochreinen Hydroxylaminlösung 11 an Hydroxylamin variiert werden. 15 Die an Hydroxylamin angereicherten Brüden 10 können wiederum über einen Mengenregler 12 in die Aufkonzentrationskolonne 1 zurückgeführt werden.

Die in Figur 3 dargestellte, besonders bevorzugte Ausführungsform 20 umfasst eine zusätzliche Kolonne in der Seitenabzugsanlage. Die im Sumpf der Aufkonzentrationskolonne 1 (nur angedeutet) abgezogenen hydroxylaminhaltigen Brüden 9 werden in Sumpfnähe in eine Seitenkolonne 15 geleitet. Am Kopf dieser Kolonne wird hydroxylaminhaltiges Wasser 10 mit einem Kondensator 13 kondensiert und 25 in die Aufkonzentrationskolonne 1 zurückgeführt. Aus dem Sumpf der Seitenkolonne 15 wird hochreine Hydroxylaminlösung 11 gewonnen. Gemäß dieser besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können bis zu 99 % des der Aufkonzentrationskolonne 1 zugeführten Hydroxylamins 2 als "Electronic grade"-Ware 11 gewonnen 30 werden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung unter Bezug auf Figur 1 ohne sie zu begrenzen.

## 35 Beispiel 1

In eine Glasglockenbodenkolonne 1 mit 50 mm Durchmesser und 30 Glockenböden wurden auf den achten Boden kontinuierlich 1600 g/h einer 3,2 gew.-%igen, wässrigen, weitgehend salzfreien, stabilisierten Hydroxylaminlösung 2 eingespeist. Die Kolonne wurde bei 40 300 mbar betrieben. Auf den obersten Boden, Nr. 30, wurde zusätzlich eine geringe Menge an Stabilisator, die in Hydroxylaminlösung gelöst war, in die Kolonne 1 dosiert. Über Kopf der Kolonne 1 wurde Wasser 8 abdestilliert, das Rücklaufverhältnis betrug da- 45 bei 0,5. Das Destillat enthielt noch eine Restmenge an 0,06 Gew.-% Hydroxylamin. Aus dem Sumpf der Kolonne wurden ca. 75 ml/h einer 50 gew.-%igen Hydroxylaminlösung 6 über eine Pumpe

## 11

ausgetragen. Der Sumpfaustrag enthielt bis zu 45 ppm Natriumsulfat. Am Sumpf der Kolonne war weiterhin unterhalb des ersten Bodens ein Übergang zu einem seitlich angeordneten Kondensator 13 angebracht. Durch den Gegendruck der Kolonne, verursacht durch den Druckverlust über die Siebböden, wurde Brüden aus dem Sumpf der Aufkonzentrationskolonne 1 in den seitlich angebrachten Kondensator 13 gedrückt. Per Handventil 12 am Kopfausgang des Kondensators 13 wurde der Mengenstrom der Brüden begrenzt. Der über Kopf des Kondensators abgehende Brüden 10 wurde auf den achten Boden der Aufkonzentrationskolonne 1 geleitet. Im Kondensator 13 wurden ca. 18 ml/h ca. 20 bis 35 gew.-%ige Hydroxylaminlösung 11 auskondensiert und mittels einer Laborpumpe in eine separate Vorlage gefördert. Diese Lösung wurde kontinuierlich mit Stabilisator versetzt. Die Konzentration der Metallionen lag unter 0,1 ppm.

## Beispiel 2

In einer Glockenbodenkolonne,  $H = 5\text{ m}$ ,  $D = 0,3\text{ m}$  aus Glas wurde bei ca. 77 °C und 0,3 bar eine ca. 10 gew.-%ige Hydroxylaminlösung auf 50 Gew.-% aufkonzentriert. Aus dem Sumpf der Kolonne wurde über PTFE-Leitungen Brüden abgezogen und in einen seitlich angebrachten 5l-Vorratsbehälter mit Doppelmantelkühlung eingeleitet. Darin wurde ein Teil der Brüden auskondensiert. Die nichtkondensierten Brüden wurden über eine Brüdenleitung aus PTFE wieder in den 5. Boden der Kolonne zurückgeführt. Die Brüdenmenge wurde von Hand mittels eines Drosselventils begrenzt. Der auskondensierte Brüden in der gekühlten Vorlage wurde anschließend auf 50 Gew.-% aufkonzentriert (hochreines Produkt).

Die erzeugten Hydroxylaminlösungen (jeweils 50 Gew.-%) hatten folgende Zusammensetzung (Metallgehalt in mg/kg; Analysengenauigkeit: 0,1 mg/kg):

	Standardware (ohne Seitenabzug)	Hochreines Produkt (mit Seitenabzug)
Bor	3,0	<0,1
Natrium	9,0	<0,1
40 Kalium	0,3	<0,1
Kalzium	0,2	<0,1
Aluminium	1,0	<0,1
Silizium	24,0	<0,1
Eisen	0,1	<0,1
45 Gesamtmetalle	38	<0,1

## 12

Alle Metallionenkonzentrationen im hochreinen Produkt waren unterhalb der Nachweisgrenze von 0,1 mg/kg. Die geforderte Reinheit von <0,1 mg Metalle / kg Lösung wurde sicher erreicht.

- 5 In einem weiteren Versuch wurde eine Hydroxylaminlösung durch Aufkonzentration in der Glockenbodenkolonne ohne Seitenabzug hergestellt (Standardware).

10

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung hochreiner, wässriger Hydroxylamin-  
5 lösung, durch Aufkonzentrieren und Reinigen einer wässrigen Hydroxylaminlösung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Aufkonzentrierung in einer Kolonne durchführt, hydroxylaminhaltige Brüden über einen Seitenabzug im Sumpf der Ko-  
10 lonne abzieht und hochreines Hydroxylamin durch Kondensation aus den Brüden gewinnt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die zum Aufkonzentrieren und Reinigen vorgesehene Hydroxylaminlösung gewinnt, indem man  
15
  - a) ein Hydroxylammoniumsalz mit einer geeigneten Base in Wasser behandelt,
  - b) die erhaltene Lösung, gegebenenfalls nach Abtrennung unlöslicher Bestandteile, durch Behandlung mit Wasser oder  
20 Wasserdampf bei einer Temperatur  $< 80^{\circ}\text{C}$  in eine wässrige Hydroxylaminfraktion und eine Salzfraktion auftrennt,
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
25 dass die Kondensation der hochreinen Hydroxylaminlösung erfolgt, indem man die über den Seitenabzug abgezogenen hydroxylaminhaltigen Brüden unterhalb eines Kondensators und oberhalb eines Verdampfers einbringt und die im Kondensator kondensierte Hydroxylaminlösung im Verdampfer teilweise wieder  
30 verdampft, so dass man eine höher konzentrierte hochreine Hydroxylaminlösung erhält.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die über einen Seitenabzug im Sumpf der Kolonne ab-  
35 gezogenen hydroxylaminhaltigen Brüden in eine Seitenkolonne einspeist und hochreine Hydroxylaminlösung am Sumpf der Seitenkolonne gewinnt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
40 gekennzeichnet, dass der Seitenabzug gasseitig wieder mit der Aufkonzentrationskolonne verbunden ist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
45 gekennzeichnet, dass man für die Anlagenteile des Seitenabzugs metallionenfreie und hydroxylaminbeständige Werkstoffe verwendet.

1/1

Fig. 1

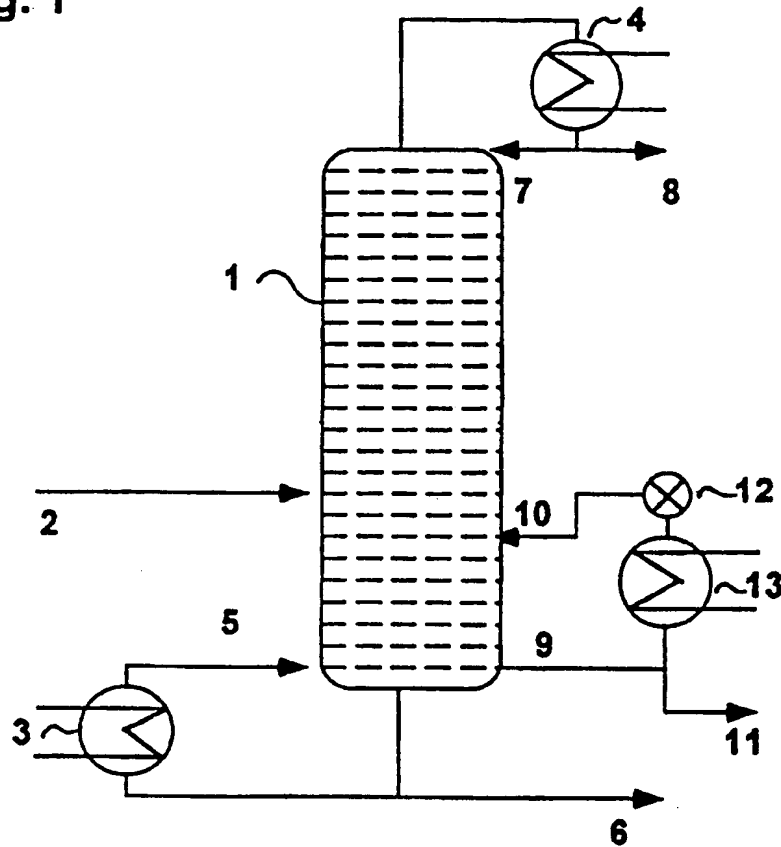


Fig. 2

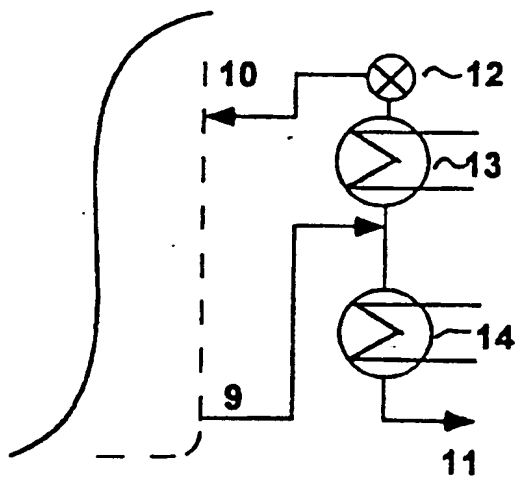
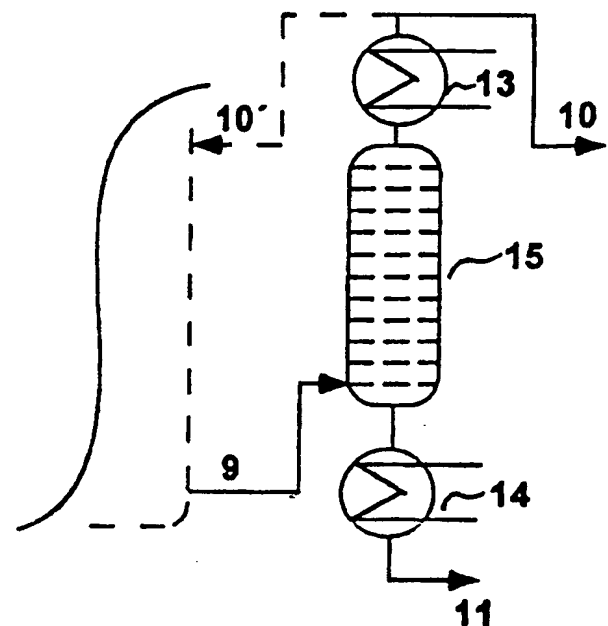


Fig. 3





**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C01B21/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 472 679 A (LEVINTHAL MICHAEL L ET AL) 5 December 1995 cited in the application see column 5, line 45 - line 54; claims ---	1,2
A	R.H. PERRY: "Perry's chemical engineers' handbook" 1985, MCGRAW-HILL XP002080019 see page 13-8, left-hand column, last paragraph; figure 3.6 ---	1,3-6
A	EP 0 230 958 A (BASF AG) 5 August 1987 cited in the application -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 October 1998

Date of mailing of the international search report

21/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zalm, W

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5472679 A	05-12-1995	US 5266290 A	30-11-1993
		EP 0603382 A	29-06-1994
		JP 6510517 T	24-11-1994
		WO 9401362 A	20-01-1994
EP 0230958 A	05-08-1987	DE 3601803 A	23-07-1987
		JP 2082406 C	23-08-1996
		JP 7115849 B	13-12-1995
		JP 62171905 A	28-07-1987
		US 4778669 A	18-10-1988

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C01B21/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 472 679 A (LEVINTHAL MICHAEL L ET AL) 5. Dezember 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 5, Zeile 45 - Zeile 54; Ansprüche	1,2
A	R.H. PERRY: "Perry's chemical engineers' handbook" 1985, MCGRAW-HILL XP002080019 siehe Seite 13-8, linke Spalte, letzter Absatz; Abbildung 3.6	1,3-6
A	EP 0 230 958 A (BASF AG) 5. August 1987 in der Anmeldung erwähnt	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Oktober 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/10/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zalm, W

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5472679 A	05-12-1995	US 5266290 A	30-11-1993
		EP 0603382 A	29-06-1994
		JP 6510517 T	24-11-1994
		WO 9401362 A	20-01-1994
EP 0230958 A	05-08-1987	DE 3601803 A	23-07-1987
		JP 2082406 C	23-08-1996
		JP 7115849 B	13-12-1995
		JP 62171905 A	28-07-1987
		US 4778669 A	18-10-1988